

УДК 66.011

Обобщенные зависимости изобарной теплоемкости на линии насыщения жидкости для смесей фреонов

Д-р техн. наук Б. А. АРУТЮНОВ, О. А. ЧЕРТКОВА
c-olgha@mail.ru

Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М. В. Ломоносова
119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86

На основе термодинамического подобия и экспериментальных данных по изобарной теплоемкости смесей фреонов на линии насыщения жидкости, предложен новый метод, позволяющий рассчитать приведенную теплоемкость для двух-, трех-, четырехкомпонентных фреонов в зависимости от приведенной температуры. Получены формулы для расчета приведенной теплоемкости, располагая значениями приведенной температуры в диапазоне $0,3 < \tau < 0,95$ и с погрешностью менее 3% в диапазоне до $\tau < 0,91$, за исключением фреонов R411b и R418a, погрешность которых при $\tau > 0,5$ в пределах 3,3%. Также была исследована зависимость приведенной теплоемкости от приведенной плотности для смесей фреонов, в диапазоне $0,75 < \rho/\rho_m < 1,36$ наблюдалась хорошая сходимость экспериментальных данных, за исключением фреонов R411b и R418a, погрешность которых при $\rho/\rho_m > 1,23$ в пределах 4%.

Ключевые слова: термодинамический метод, масштабы, обобщенные зависимости, смеси фреонов, теплоемкость.

Generalized correlations of the isobaric heat capacity on the saturated liquid line for freon mixtures

D. Sc. B. A. ARUTYUNOV, O. A. CHERTKOVA
c-olgha@mail.ru

Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technology
119571, Moscow, Russia, pr. Vernadskogo, 86

A new method based on thermodynamic similarity and experimental data for the isobaric heat capacity of Freon mixtures on the saturated liquid line is offered to calculate the adjusted heat capacity for two-, three- and four-component CFC with due regard to the reduced temperature. Formulas have been developed to estimate the reduced heat capacity for the reduced temperature values within the range $0,3 < \tau < 0,95$ and with an error less than 3% in the range up to $\tau < 0,91$, except for Freon R411b and R418a whose error for $\tau > 0,5$ was within 3,3%. The dependence of the reduced heat capacity on the reduced density has also been analysed for CFC mixtures. In the range $0,75 < \rho/\rho_m < 1,36$ the experimental data demonstrated good precision, with the exception of Freon R411b and R418a where the error for $\rho/\rho_m > 1,23$ was within 4%.

Keywords: thermodynamic method, scale, generalized correlations, Freon mixtures, heat capacity.

Построение обобщенных зависимостей всегда связано с выбором масштабов приведения, как для искомым величин, так и для переменных. При обобщении термодинамических и переносных свойств масштабами чаще всего выбираются параметры критической или тройной точки. Однако выбор параметров критической точки, в качестве масштаба приведения, имеет существенные недостатки:

— трудности измерения и достаточно большие погрешности при их определении [1];

— отсутствие масштабов в этой точке для некоторых термодинамических величин (теплоты парообразования, поверхностного натяжения, абсолютных значений энтальпии, внутренней энергии и т. д.);

— в около критической области к молекулярному переносу теплоты добавляется радиационная составляющая. Термодинамическая форма уравнения состояния записывается в виде:

$$U = U(V, S). \quad (1)$$

В обобщенной форме уравнение (1) можно записать в виде:

$$\hat{U} = \hat{U}(\hat{V}, \hat{S}). \quad (2)$$

Так как внутренняя энергия включает в себя энергию всех видов структурных элементов вещества, то в круг свойств, подчиняющихся уравнению (2), можно включить кроме термодинамических свойств и переносные свойства. Тогда обобщенное уравнение в приведенной форме для этих свойств можно записать в виде:

$$\hat{\chi} = \hat{\chi}(\hat{V}, \hat{S}). \quad (3)$$

Исследуя изменения свойств веществ в области фазового перехода жидкость — пар, уравнение (3) можно существенно упростить. Для этой области существуют однозначные связи между P и T_s , $V'' — V'''$ и $S' — S'''$, т. е.

$$T_{ii} = f(P) \text{ и } \Delta S = f(\Delta V) \quad (4)$$

Тогда уравнение (3) для разности свойств веществ на пограничных кривых равновесия примет вид:

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta \chi_m} = f\left(\frac{\Delta V}{\Delta V_m}\right) \quad (5)$$

или
$$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_m} = f\left(\frac{\Delta S}{\Delta S_m}\right), \tag{6}$$

где $\Delta\chi, \Delta\chi_m, \Delta V, \Delta V_m, \Delta S, \Delta S_m$ — разности на линиях насыщения искомого свойства, объема и энтропии при любой температуре и температуре, выбранной в качестве масштаба.

Для определения масштабной температуры T_m запишем первый закон термодинамики в процессах фазового перехода жидкость–пар:

$$du = dq - dl \tag{7}$$

или $dq = dh = du + dl$ или
$$\frac{dh}{dl} = \frac{du}{dl} + 1 \tag{8}$$

Отметим, что изменение исследуемого свойства веществ непосредственно зависят от соотношения между $\Delta\hat{U}$ и \hat{l} . Именно относительная величина этих составляющих теплоты парообразования отвечает за траекторию изменения различных свойств вещества при фазовых переходах.

Исследования показали, что функция $\Delta U(T)$ является монотонной функцией, а функция $l(T)$ имеет максимум при определенной температуре T_m для всех веществ [2].

Для определения положения максимума работы расширения была проведена дополнительная обработка экспериментальных данных в виде $l = f(T)$. Анализ полученных результатов показал, что точкам максимум-

а l соответствуют приведенные значения, $\tau \cong \frac{T}{T_k} \cong 0,76$ с погрешностью 2% [3–6].

В процессе фазового перехода ($T = \text{const}$) работа расширения по абсолютной величине равна изменению свободной энергии

$$df = -pdv. \tag{9}$$

При приближении к точке максимума ($T < T_m$), работа расширения сначала увеличивается, а затем при $T > T_m$ она начинает убывать. Характер изменения свободной энергии обратный. Таким образом, в точке максимума работа расширения Δf принимает абсолютное макси-

мальное значение, а свободная энергия процесса имеет минимальное значение, процесс устойчив относительно процессов, находящихся слева и справа от нее.

Естественно, что точка максимума $l(T)$ является фундаментальной, а ее параметры являются предпочтительными при выборе масштабов при построении обобщенных зависимостей для разности термодинамических свойств ($\Delta H, \Delta S, \sigma$). Можно предположить что, если процесс устойчив, то концы процесса являются устойчивыми. Тогда свойства веществ в приведенной форме на линиях насыщения могут быть представлены в виде

$$\frac{\chi'}{\chi'_m} = f\left(\frac{\rho}{\rho_m}\right) \text{ или } \frac{\chi'}{\chi'_m} = f\left(\frac{T}{T_m}\right) \tag{10}$$

и
$$\frac{\chi''}{\chi''_m} = f\left(\frac{\rho}{\rho_m}\right) \text{ или } \frac{\chi''}{\chi''_m} = f\left(\frac{T}{T_m}\right) \tag{11}$$

Для изобарной теплоемкости на линии насыщения жидкости уравнение (10) примет вид

$$\frac{C'_p}{C'_{pm}} = f\left(\frac{\rho}{\rho_m}\right) \text{ или } \frac{C'_p}{C'_{pm}} = f\left(\frac{T}{T_m}\right) \tag{12}$$

Результаты обработки экспериментальных данных о теплоемкости на линии насыщения жидкости для смесей двух-, трех-, четырехкомпонентных фреонов R401a — R428a в диапазоне $0,3 < \tau < 0,95$ в виде (12) показаны на рис. 1.

Из рис. 1 видна хорошая сходимость экспериментальных данных C'_p различных веществ в диапазоне до $\tau < 0,91$, за исключением фреонов R411b и R418a, погрешность которых при $\tau > 0,5$ в пределах 3,3%. Результаты были аппроксимированы в виде уравнения (13)

$$\frac{C'_p}{C'_{pm}} = \frac{0,82203 - 0,57052(T/T_m)}{1 - 0,74711(T/T_m)}. \tag{13}$$

На рис. 2 приводится гистограмма погрешностей по количеству точек.

Также была исследована зависимость приведенной теплоемкости от приведенной плотности для сме-

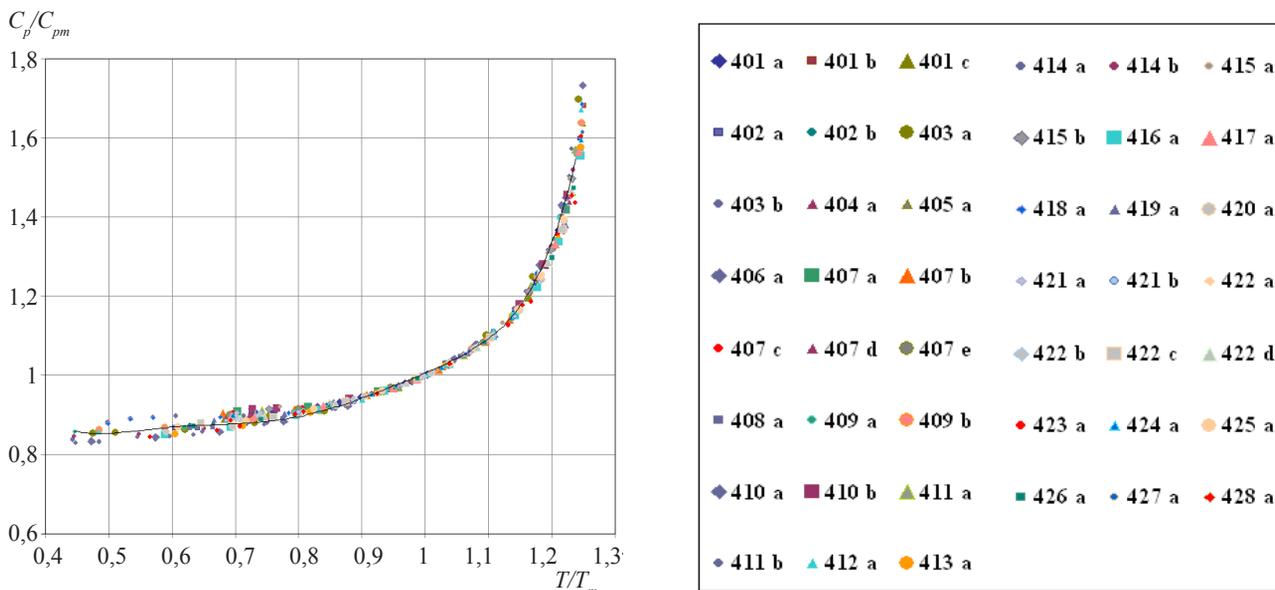


Рис. 1. Зависимость приведенной теплоемкости на линии насыщения жидкости смесей фреонов от приведенной температуры

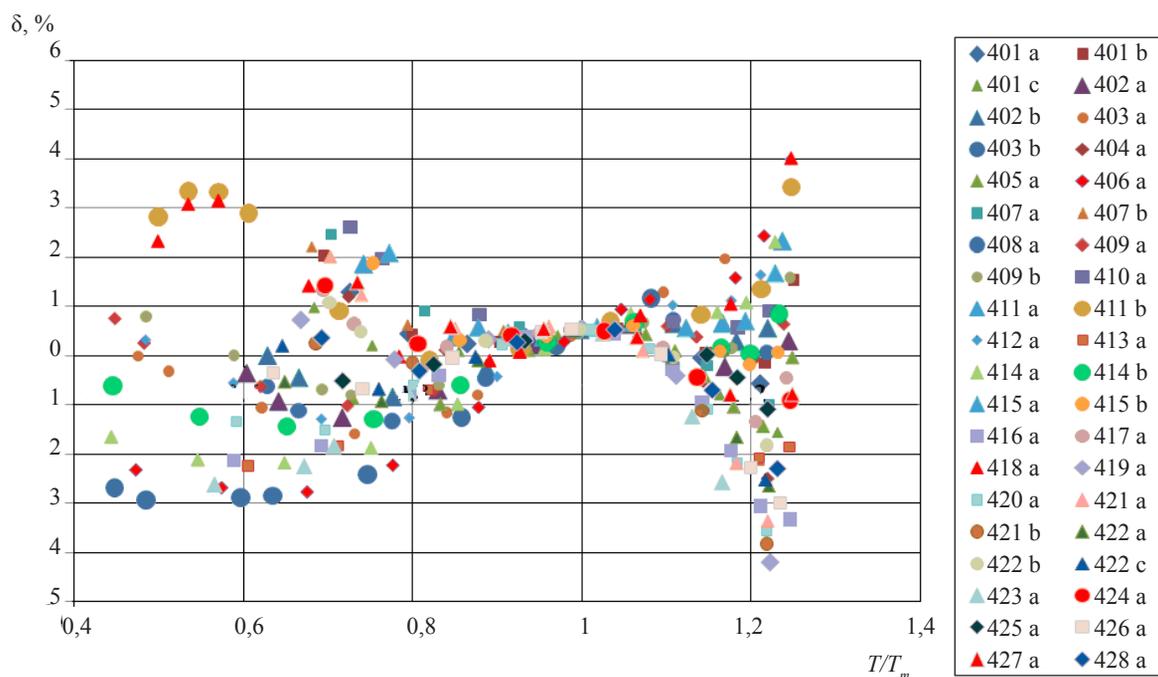


Рис. 2. Зависимость погрешности расчетной приведенной теплоемкости от приведенной температуры

сей фреонов, в диапазоне $0,75 < \rho/\rho_m < 1,36$ наблюдалась хорошая сходимость экспериментальных данных, за исключением фреонов R411b и R418a, погрешность которых при $\rho/\rho_m = 1,23$ в пределах 4%. Результаты были аппроксимированы в виде уравнения:

$$\left(\frac{C_p'}{C_{pm}'}\right)^{-1} = 4,079 - 1,4724 \left(\frac{\rho}{\rho_m}\right)^{0,5} - \frac{1,6046}{\rho/\rho_m}. \quad (14)$$

В заключение можно отметить, что разработан простой термодинамический метод определения приведенной теплоемкости для смесей фреонов на линии насыщения жидкости, располагая значениями приведенной температуры.

Список литературы

1. Рид Р., Шервуд Т., Праусниц Дж. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982. 592 с.
2. Кузнецов М. А. Научные основы прогнозирования и расчёта термодинамических свойств неполярных углеводородов: дис. ... док. техн. наук. — Калининград, 2005.
3. Арутюнов Б. А., Арутюнов А. Б. Исследование термодинамических свойств веществ при фазовых переходах жидкость-пар // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 2. С. 37–41.

4. Филипов Л. П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд.-во МГУ, 1988.

5. Younglove B. A., Ely J. F. Thermophysical properties of methane, ethane, propane, iso-butane, butane // *J. Phys. Chem. Re. Data*. 1987. Vol. 16. No 4.

6. Lemmon E. W., Jacobsen R. T. Equations of State for Mixtures of R-32, R-125, R-134a, R-143a, and R-152a // *J. Phys. Chem.* 2004. Vol. 33. No 2. pp. 593–620.

References

1. Rid R., Shervud T., Prausnic Dz. Svoystva gazov i zhidkostej. — L.: Himija, 1982. 592 p.
2. Kuznecov M. A. Nauchnye osnovy prognozirovaniya i raschjota termodinamicheskikh svoystv nepoljarnyh uglevodorov: dis. ... dok. tehn. nauk. — Kaliningrad, 2005.
3. Arutjunov B. A., Arutjunov A. B. *Vestnik MITHT*. 2010. T. 5. No 2. pp. 37–41.
4. Filipov L. P. Metody rascheta i prognozirovaniya svoystv veshhestv. M.: Izd.-vo MGU, 1988.
5. Younglove B. A., Ely J. F. Thermophysical properties of methane, ethane, propane, iso-butane, butane. *J. Phys. Chem. Re. Data*. 1987. Vol. 16. No 4.
6. Lemmon E. W., Jacobsen R. T. Equations of State for Mixtures of R-32, R-125, R-134a, R-143a, and R-152a. *J. Phys. Chem.* 2004. Vol. 33. No 2. pp. 593–620.